



AUSLEGESCHRIFT

1201 055

Nummer: 1 201 055

Aktenzeichen: V 23079 IV c/39 b

Anmeldetag: 27. September 1962

Auslegetag: 16. September 1965

1

Es ist bekannt, heterogene, selektiv kation- oder anionpermeable Membranen herzustellen, indem man staubförmiges kationen- bzw. anionenaustauschaktives Material mit thermoplastischen Polymeren, wie z. B. Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat oder Polyäthylen innig vermischt und beispielsweise auf einen Walzenstuhl zu Folien auswalzt. Derartige Membranen werden infolge ihrer relativ einfachen Herstellungstechnik in steigendem Maße z. B. bei der elektrodialytischen Entsalzung von Meer- und Brackwässern eingesetzt.

Um die Gesteigungs- und Unterhaltungskosten von Elektrodialyseanlagen so niedrig wie möglich zu halten, werden an die Ionenaustauschermembranen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie Permeaktivität, elektrischer Widerstand, mechanische Beständigkeit und Flexibilität, hohe Anforderungen gestellt. Diese Eigenschaften werden maßgeblich durch die Zusammensetzung der Membranen, insbesondere durch das Mischungsverhältnis von ionenaustauschaktivem Material zum als Binder fungierenden thermoplastischen Polymeren bestimmt. Mit steigendem Mischungsanteil an ionenaustauschaktivem Material nimmt die Permeaktivität zu, der elektrische Widerstand, die mechanische Beständigkeit und Flexibilität der Membranen jedoch stark ab. So sind dem Bestreben, heterogene Ionenaustauschermembranen mit möglichst hohen Permeaktivitäten sowie niedrigen elektrischen Widerständen durch eine Erhöhung des Anteils an ionenaustauschaktivem Material zu erhalten, infolge der damit verbundenen abnehmenden mechanischen Beständigkeit und Flexibilität Grenzen gesetzt.

Es ist zwar schon vorgeschlagen worden, heterogene Ionenaustauschermembranen mit einem Gehalt bis zu 85% ionenaustauschaktivem Material herzustellen, doch haben sich während des praktischen Dauereinsatzes in Elektrodialysezellen lediglich Membranen mit höchstens 75% ionenaustauschaktivem Material unter Verwendung von Polyäthylen (Hochdruckpolyäthylen oder Niederdruckpolyäthylen) als Binder bewährt. Die Verwendung aller anderen thermoplastischen Polymeren als Binder, z. B. Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk, führt auch bei geringeren Gehalten an ionenaustauschaktivem Material zu Membranen mit den technischen Anforderungen nicht genügenden Flexibilität und mechanischen Beständigkeiten. Darüber hinaus ist man in der Praxis dazu übergegangen, infolge der erhöhten Ansprüche an die mechanische Beständigkeit und Flexibilität von Membranen bei Verwendung moderner Elektrodialysegeräte diese Eigenschaften

Verfahren zur Herstellung heterogener Ionenaustauschermembranen

Anmelder:

VEB Farbenfabrik Wolfen,
Wolfen (Kr. Bitterfeld)

Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Dr. Reinhard Bachmann,
Engelsdorf;
Dipl.-Chem. Ulrich Krauß, Halle;
Dipl.-Chem. Dr. Hans Reuter, Dessau;
Dipl.-Chem. Gerhard Schwachula, Leipzig;
Dipl.-Chem. Dr. Dieter Warnecke,
Wolfen (Kr. Bitterfeld);
Dr. Wilhelm Wehlend, Halle;
Dr. Friedrich Wolf, Leipzig

2

durch weiteres Senken des ionenaustauschaktiven Materialanteils auf Kosten der Permeaktivität und des elektrischen Widerstandes zu verbessern.

Es stellt deshalb einen technischen Fortschritt dar, eine Methode zu finden, die es gestattet, heterogene Ionenaustauschermembranen mit verbesserten mechanischen Festigkeiten ohne Verschlechterung der Permeaktivität bzw. des elektrischen Widerstandes herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß man heterogene, selektiv kation- bzw. anionpermeable Membranen durch Einarbeiten von staubförmigem Kationen- oder Anionenaustauscherharz in Polyäthylen bei erhöhter Temperatur und Auswalzen zu Folien herstellen kann, wenn als Polyäthylen ein Gemisch aus Hochdruckpolyäthylen mit einem K-Wert von 60 bis 70 und Niederdruckpolyäthylen mit einem K-Wert von 120 im Gewichtsverhältnis 50:50 bis 90:10 verwendet wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Gemisch aus Hochdruckpolyäthylen und Niederdruckpolyäthylen und dem Kationen- bzw. Anionenaustauscherharz 35:65 bis 20:80 beträgt.

Als kationenaustauschaktives staubförmiges Material wird zweckmäßigerweise ein herkömmliches stark saures Kationenaustauscherharz auf der Basis eines sulfogruppenhaltigen, vernetzten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von $> 4,5$ mval/g Trockensubstanz und einer Korngröße von $< 0,1$ mm Durchmesser verwendet.

Als anionenaustauschaktives Material wird zweckmäßigerweise ein herkömmliches stark basisches Anionenaustauscherharz auf der Basis eines amino- und/oder ammoniumgruppenhaltigen, vernetzten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von >3 mval/g Trockensubstanz und einer Korngröße von $<0,1$ mm Durchmesser eingesetzt. Der Vernetzungsgrad der staubförmigen Ionenaustauscherharze kann 0,5 bis 20%, vorzugsweise 4 bis 12%, betragen.

Der Temperaturbereich von 140 bis 160° C hat sich als Plastifizierungstemperatur und 5 bis 10 Minuten haben sich als Plastifizierungsdauer zweckmäßig erwiesen. Bei höheren Temperaturen und längeren Verarbeitungszeiten tritt ein merklicher thermischer Abbau der ionenaustauschaktiven Komponente, verbunden mit einem starken Abfall der Permselectivität bzw. einen starken Anstieg des elektrischen Widerstandes auf.

Die erfindungsgemäß hergestellten heterogenen Ionentauschermembranen zeichnen sich neben einer guten Permselectivität bzw. einem geringen elektrischen Widerstand durch eine etwa dreifach größere mechanische Beständigkeit und Flexibilität gegenüber nach bekannten Verfahren hergestellten heterogenen Ionenaustauschermembranen mit vergleichbaren elektrischen Widerständen bzw. Permselectivitäten aus.

Die mechanische Beständigkeit, Festigkeit und Flexibilität von Ionenaustauschermembranen lassen sich durch konventionelle Methoden bestimmen, wobei die Membran, z. B. in einem Berstdruckprüfer, mechanisch stark beansprucht wird. Dabei werden 10 cm² der Membran einem ansteigenden Druck ausgesetzt und der Wert als Berstdruck angegeben, bei welchem das Material zerbricht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei sind zu Vergleichszwecken auch Versuche unter Verwendung von Hochdruckpolyäthylen und Niederdruckpolyäthylen jeweils allein angegeben.

Gerade aus diesen vergleichenden Beispielen läßt sich die unter Verwendung des Hochdruckpolyäthylen-Niederdruckpolyäthylen-Gemisches als Binder bewirkte Festigkeitsverbesserung ohne Verschlechterung des elektrischen Widerstandes bzw. der Permselectivität deutlich erkennen.

Beispiel 1

Auf einem Walzenstuhl werden bei 140° C 17,5 Gewichtsteile Hochdruckpolyäthylen (K-Wert 62), 7,5 Gewichtsteile Niederdruckpolyäthylen (K-Wert 181) sowie 75 Gewichtsteile eines zu 8% mit Divinylbenzol vernetzten, staubförmigen, sulfonierten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von 4,8 mval/g Trockensubstanz in der Na⁺-Form innerhalb von 10 Minuten zu einer Folie verarbeitet. Nach dem Quellen in Wasser wird eine Kationenaustauschermembran mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Elektrischer Widerstand | 16 Ω /cm ² |
| Permselectivität | 94% |
| Berstdruck | 1,95 kp/cm ² |

Beispiel 2

Auf einem Walzenstuhl werden bei 150° C 24 Gewichtsteile Hochdruckpolyäthylen (K-Wert 64) mit 6 Gewichtsteilen Niederdruckpolyäthylen (K-Wert 190) und 70 Gewichtsteilen eines zu 4% mit Divinyl-

benzol vernetzten, staubförmigen, ammoniumgruppenhaltigen Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von 3,5 mval/g Trockensubstanz in der Cl⁻-Form innerhalb von 8 Minuten verarbeitet. Nach dem Quellen in Wasser wird eine Anionenaustauschermembran mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Elektrischer Widerstand | 15 Ω /cm ² |
| Permselectivität | 91% |
| Berstdruck | 1,85 kp/cm ² |

Beispiel 3

Auf einem Walzenstuhl werden bei 155° C 13 Gewichtsteile Hochdruckpolyäthylen (K-Wert 64) mit 7 Gewichtsteilen Niederdruckpolyäthylen (K-Wert 190) und 80 Gewichtsteilen eines zu 6% mit Divinylbenzol vernetzten, staubförmigen, ammoniumgruppenhaltigen Polystyrol mit einer Ionenaustauschkapazität von 3,45 mval/g Trockensubstanz in der Cl⁻-Form innerhalb von 5 Minuten verarbeitet. Nach dem Aufquellen in Wasser wird eine Anionenaustauschermembran mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Elektrischer Widerstand | 11 Ω /cm ² |
| Permselectivität | 95% |
| Berstdruck | 1,8 kp/cm ² |

Zum Vergleich seien die folgenden Versuche angeführt:

a) Auf einen Walzenstuhl werden bei 140° C 25 Gewichtsteile Hochdruckpolyäthylen (K-Wert 62) gegeben und 75 Gewichtsteile eines zu 8% mit Divinylbenzol vernetzten, staubförmigen, sulfonierten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von 4,8 mval/g Trockensubstanz in der Na⁺-Form innerhalb von 10 Minuten eingearbeitet. Die sich bildende Kationenaustauschermembran besitzt nach dem Aufquellen in Wasser folgende Eigenschaften:

| | |
|-------------------------------|------------------------------|
| Elektrischer Widerstand | 18 Ω /cm ² |
| Permselectivität | 90% |
| Berstdruck | 0,3 kp/cm ² |

b) Auf einen Walzenstuhl werden bei 140° C 40 Gewichtsteile Hochdruckpolyäthylen (K-Wert 62) gegeben und 60 Gewichtsteile eines zu 8% mit Divinylbenzol vernetzten, staubförmigen, sulfonierten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von 4,8 mval/g Trockensubstanz in der Na⁺-Form innerhalb von 10 Minuten eingearbeitet. Dabei wird nach dem Quellen in Wasser eine Kationenaustauschermembran mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Elektrischer Widerstand | 130 Ω /cm ² |
| Permselectivität | 88% |
| Berstdruck | 1,2 kp/cm ² |

c) Auf einem Walzenstuhl werden bei 140° C 25 Gewichtsteile Niederdruckpolyäthylen (K-Wert 181) und 75 Gewichtsteile eines zu 8% mit Divinylbenzol vernetzten, staubförmigen, sulfonierten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von 4,8 mval/g Trockensubstanz in der Na⁺-Form 10 Minuten behandelt. Auch bei Verlängerung der Bearbeitungszeit bis auf 1 Stunde bildet sich infolge der höheren Erweichungstemperatur von Niederdruckpolyäthylen keine Folie. Bei einem entsprechenden Versuch mit einer Walzentemperatur von 180° C wird eine Kationenaustau-

schermembran mit folgenden Eigenschaften erhalten:

| | | |
|-------------------------------|--------------------------|---|
| Elektrischer Widerstand | 500 Ω/cm^2 | |
| Permselektivität | 87% | |
| Berstdruck | 1,9 kp/cm ² | 5 |

d) Auf einem Walzenstuhl werden bei 140° C 25 Gewichtsteile Niederdruckpolyäthylen (K-Wert 103) und 75 Gewichtsteile eines zu 8% mit Divinylbenzol vernetzten, staubförmigen, sulfonierten Polystyrols mit einer Ionenaustauschkapazität von 4,8 mval/g Trockensubstanz in der Na⁺-Form innerhalb von 10 Minuten zu einer Kationenaustauschermembran mit folgenden Kennwerten ausgewalzt:

| | | |
|-------------------------------|-------------------------|----|
| Elektrischer Widerstand | 24 Ω/cm^2 | 15 |
| Permselektivität | 89% | |
| Berstdruck | 0,6 kp/cm ² | |

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung heterogener, selektiv kation- bzw. anionpermeabler Membranen durch Einarbeiten von staubförmigem Kationen- bzw. Anionenaustauscherharz in Polyäthylen bei erhöhter Temperatur und Auswalzen zu Folien, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyäthylen ein Gemisch aus Hochdruckpolyäthylen mit einem K-Wert von 60 bis 70 und Niederdruckpolyäthylen mit einem K-Wert von >120 im Gewichtsverhältnis 50:50 bis 90:10 verwendet wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Gemisch aus Hochdruckpolyäthylen und Niederdruckpolyäthylen und dem Kationen- bzw. Anionenaustauscherharz 33:65 bis 20:80 beträgt.